

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10064839 A

(43) Date of publication of application: 06 . 03 . 98

(51) Int. CI

H01L 21/265

H01L 21/26

H01L 21/316

H01L 27/04

H01L 21/822

(21) Application number: 08241170

(22) Date of filing: 23 . 08 . 96

(71) Applicant:

SONY CORP

(72) Inventor:

HARA MASATERU SUZUKI TOSHIHARU

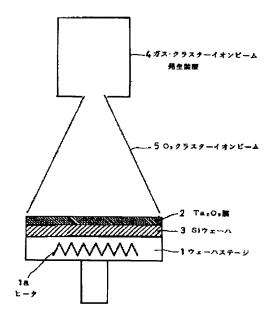
(54) METHOD FOR TREATING OXIDE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating an oxide wherein oxide quantity is improved at low temperature and in short time.

SOLUTION: An $\rm O_2$ cluster ion beam 5 obtained with a gas, for example a gas wherein oxygen is a constitution atom, is projected onto a $\rm Ta_2O_5$ film 2 at, for example, 400°C, then it is heat-treated in an $\rm O_2$ gas atmosphere at, for example, 400°C. Or, the $\rm O_2$ cluster ion beam 5 is projected onto the $\rm Ta_2O_5$ film 2 at, for example, 400°C, and at the same time, an ultraviolet ray is projected on the $\rm Ta_2O_5$ film 2. An $\rm O^+$ ion beam generated at an ion implantation device may be used instead of the $\rm O_2$ cluster ion beam 5.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-64839

(43)公開日 平成10年(1998) 3月6日

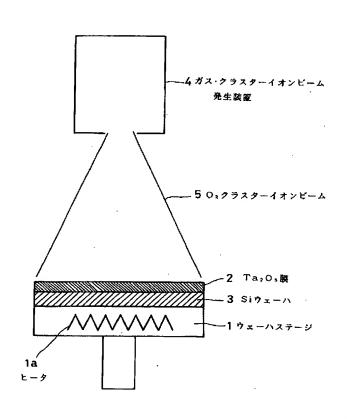
(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	F I 技術表示簡			表示箇所	
H01L	21/265			H01L	21/265	•	Y	
	21/26				21/316]	P	
	21/316				21/26		L	
	27/04				21/265	•	Q	
	21/822				27/04		С	
				客在請才	永龍朱	請求項の数8	FD (全 6 頁)
(21)出願番号]	特願平8-241170		(71) 出願人	0000021	85		
					ソニー杉	株式会社		
(22)出願日		平成8年(1996)8)	月23日		東京都品	加区北品川6つ	「 目7番3 5	号
		•		(72)発明者	原 昌 月	Į.		
					東京都品	品川区北品川6つ	「目7番35·	号 ソニ
					一株式会	≹社内		
				(72)発明	鈴木 俊	を治		
					東京都品	5川区北岛川6丁	目7番35	号 ソニ
					一株式会			
				(74)代理人	护理 士	杉浦 正知		

(54)【発明の名称】 酸化物の処理方法

(57)【要約】

【課題】 低温かつ短時間で酸化物の質を改善することができる酸化物の処理方法を提供する。

【解決手段】 酸素を構成原子の一つとするガス、例えば O_2 ガスを用いて得られる O_2 クラスターイオンビーム5を例えば400 $\mathbb C$ で T a_2 O_5 膜 2 に照射した後、例えば400 $\mathbb C$ で O_2 ガス雰囲気中において熱処理する。あるいは、例えば400 $\mathbb C$ で、 O_2 クラスターイオンビーム5を T a_2 O_5 膜 2 に照射すると同時に、紫外線をその T a_2 O_5 膜 2 に照射する。 O_2 クラスターイオンビーム5の代わりに、イオン注入装置において発生される O^* イオンビームを用いてもよい。



10

20

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームを酸化物に照射するようにしたことを特徴とする酸化物の処理方法。

【請求項2】 上記イオンビームはガス・クラスターイオンビームであることを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項3】 上記イオンビームはイオン注入装置において発生されるイオンビームであることを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項4】 上記イオンビームを上記酸化物に照射した後、上記酸化物を熱処理するようにしたことを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項5】 基板上に成膜された上記酸化物に上記基板に対して斜めの方向から上記イオンビームを照射するようにしたことを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項6】 上記イオンビームを上記酸化物に照射すると同時に、上記酸化物に紫外線を照射するようにしたことを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項7】 上記酸化物はTa₂O₅、BST、ST O、PZT、PLZTまたはSBTであることを特徴と する請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項8】 酸化物導電体または酸化されても導電性を有する金属からなる下部電極上に成膜された上記酸化物に上記イオンビームを照射するようにしたことを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、酸化物の処理方 30 法に関し、例えば、半導体装置における容量素子(キャパシター)の誘電体膜として用いられる酸化膜の膜質の改善に適用して好適なものである。

[0002]

【従来の技術】一般に、酸化膜は、膜中の酸素 (O) 原子が欠損して空孔となり、電気的性質が空孔のない場合と比較して劣る状態になっている場合が多い。また、成膜時に原料に含まれる不純物が膜中に取り込まれ、電気的性質が劣化してしまうことも多い。そこで、酸化膜の膜質を改善して優れた電気的性質を得るために、Oを含む雰囲気中で酸化膜を熱処理することにより、O原子の欠損による空孔や膜中の不純物を除去することが広く行われている。

【0003】さて、半導体装置におけるキャパシターの 誘電体膜として用いられる酸化膜の一つに Ta_2O_6 膜 がある。従来、この Ta_2O_6 膜の膜質を改善する方法 として、 O_2 プラズマ処理法、紫外線を照射しながらの オゾン (O_3) 処理法、ドライ O_2 処理法などを用いて Ta_2O_6 膜を処理することにより、この Ta_2O_6 膜 の表面からOを熱拡散させ、O原子の欠損による空孔 や、成長時に原料(ペンタエトキシタンタル(Ta (O C_2 H_s) $_s$)など)から膜中に取り込まれた不純物

(炭素 (C) など) を除去する方法が知られている (J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 3, 977(1996))。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Oの熱拡散を利用する上述の従来の方法によりTa₂O₅膜の膜質改善の処理を短時間で終わらせようとすると、処理温度を例えば800℃近くの高温にする必要がある。このため、半導体装置におけるドーピング層の不純物が再拡散してしまい、半導体装置の性能が劣化するおそれがある。また、金属が拡散するおそれもあるため、キャパシター構造にMIM (Metal-Insulator-Metal)構造を用いることができないという問題もある。

【0005】これらの問題は、処理温度を400℃程度の低温とすることにより解決することができるが、このように低温で処理を行うと、高温で処理を行う場合に比べて酸素の拡散速度が相当遅くなることから、Ta2O。膜の膜質の改善を図るためには、長時間の処理時間が必要であった。

【0006】以上は Ta_2O_s 膜についてであるが、 Ta_2O_s 膜以外の各種の酸化膜に対して同様なことが言える。

【0007】したがって、この発明の目的は、低温かつ 短時間で酸化物の質の改善を図ることができる酸化物の 処理方法を提供することにある。

[8000]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明による酸化物の処理方法は、酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームを酸化物に照射するようにしたことを特徴とする。

【0009】この発明においては、酸化物中に注入された酸素を含む粒子(酸素を含むイオンが中性化されたもの)を活性化させるとともに、その酸素との反応により酸化物中の不純物を除去して酸化物の質を改善し、また、イオンビームの照射により酸化物に生じた損傷を回復させるため、典型的には、イオンビームを酸化物に照射した後、酸化物を熱処理する。この熱処理は、好適には、酸素を含むガス、例えば、 O_2 、 O_3 、紫外線照射 O_3 などの雰囲気中において行われる。

【0010】この発明において、イオンビームとしては、ガス・クラスターイオンビームやイオン注入装置において発生されるイオンビームなどが用いられる。これらのイオンビームを得るために用いられるガスとしては、例えば、 O_2 、 N_2 O、COなどが用いられる。

【0011】この発明においては、例えば、基板上に成膜された酸化物に基板に対して斜めの方向からイオンビームを照射する。これは、酸化物の表面近傍だけにイオンを注入したい場合に有効であり、特に、イオン注入装置において発生されるイオンビームを用いる場合に好適

2

10

20

50

である。

【0012】この発明においては、イオンビームの照射により酸化物中に酸素を含むイオンを注入すると同時に、注入された酸素を含む粒子を活性化させるとともに、その酸素との反応により酸化物中の不純物を除去して酸化物の質を改善し、また、イオンビームの照射により酸化物に生じた損傷を回復させるために、イオンビームを酸化物に照射すると同時に、酸化物に紫外線を照射し、熱処理する。

【0013】この発明においては、処理すべき酸化物としては、 Ta_2O_5 、 $BST(Ba,Sr)TiO_3$)、 $STO(SrTiO_3)$ 、 $PZT(Pb(Zr,Ti)O_3)$ 、PLZT(Pb,La) ($Zr,Ti)O_3$)、 $SBT(SrBi_2Ta_2O_9)$ などが挙げられる。

【0014】この発明においては、例えば、酸化物導電体または酸化されても導電性を有する金属からなる下部電極上に成膜された酸化物にイオンビームを照射する。ここで、酸化物導電体としてはITO、 RuO_2 、 IrO_2 などが挙げられ、酸化されても導電性を有する金属としてはRu、Ir などが挙げられる。

【0015】上述のように構成されたこの発明による酸化物の処理方法によれば、酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームを酸化物に照射するようにしていることにより、それにより酸化物中に注入される酸素により、酸化物中の酸素原子の欠損による空孔を埋めることができるとともに、酸化物中の不純物をこの酸素との反応により除去することができる。

【0016】ここで、酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームがガス・クラスターイオンビームである場合、例えば、その加速エネルギーが数10keV程度でも、クラスターの構成イオン(monomer)を十分に多数(例えば、1000個程度)にすることにより、酸化物の表面との衝突後に分解した個々のイオンの持つエネルギーを数10eVにすることができる。つまり、ガス・クラスターイオンビームを用いることにより、酸化物の表面近傍だけに、酸素を含むイオンを損傷領域が浅く形成された状態で注入することができる

(Extended Abstracts of the 1995 SSDM, 31(1995))。 【0017】また、ガス・クラスターイオンビームを照 40射したときの表面近傍には、高温・高圧力層が発生していることが報告されており (Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. on Adv. Mat., Tokyo, 1993, p. 111)、それによる熱処理効果は、酸化物の質の改善に好適であると考えられる。

【0018】また、酸素を構成原子の一つとするガスを 用いて得られるイオンビームがイオン注入装置において 発生されたイオンビームである場合には、一般には、注 入されたイオンはその注入エネルギーに応じた投影飛程 (R,) の分散を持つ。したがって、例えばキャパシタ 一の誘電体膜として用いられる酸化膜のような膜厚数1 0 n m程度以下の薄膜にそのイオンビームを照射した場合には、下地の下部電極にまで酸素を含むイオンが注入されるため、この下部電極が酸化されるという弊害が生じる。しかしながら、この下部電極を酸化物導電体または酸化されても導電性を有する金属により形成してその上に酸化物を成膜し、さらに、基板に対して斜めの方向からイオンビームを照射することにより、酸素を含むイオンを実効的に浅く注入することができ、そのイオンの下部電極への到達を抑えることができ、仮にそのイオンが下部電極にまで到達しても、下部電極の導電性を極端

【0019】また、酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームを酸化物に照射すると同時に、その酸化物に紫外線を照射することにより、この紫外線照射による効果により、酸化物中に注入された酸素を含む粒子を活性化させてこの酸化物中の酸素原子の欠損による空孔を酸素原子により埋めることができるとともに、イオンビームの照射により酸化物に生じた損傷を回復させることができる。

[0020]

に劣化させることがない。

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施形態の全図において、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

【0021】図1はこの発明の第1の実施形態による T a_2O_5 膜の処理方法を示す。この第1 の実施形態においては、 O_2 ガスを用いて得られるガス・クラスターイオンビームを用いて T a_2 O_5 膜を改質する場合について説明する。なお、ガス・クラスターイオンビームについては、Extended Abstracts of the 1995 SSDM, 31(1995) や、イオンビーム応用技術(シーエムシー社刊)pp. 148-153 などに記述がある。

【0022】すなわち、この第1の実施形態においては、図1に示すように、ガス・クラスターイオンビーム装置の処理室(図示せず)内に設けられたウェーハステージ1上に、 Ta_2O_6 膜2を成膜したシリコン(Si)ウェーハ3を載せる。 Ta_2O_6 膜2の膜厚は例えば10nmである。ウェーハステージ1はヒータ1aを内蔵しており、このヒータ1aにより加熱することができるようになっている。ここでは、ウェーハステージ1を例えば400℃に加熱しておく。また、処理室内は所定の圧力に減圧されている。

【0023】次に、ガス・クラスターイオンビーム発生装置4により、例えばO2ガスを用いてO2クラスターイオンビーム5を発生させ、このO2クラスターイオンビーム5をSiウェーハ3上に成膜されたTa2O5膜2に照射する。ここで、このガス・クラスターイオンビーム発生装置4は、図示は省略するが、ノズル(例えば、Lavalノズル)、イオン化機構、電圧による加速機構、質量フィルターなどを内蔵している。また、O

6

【0024】次に、上述のようにして O_2 クラスターイオンビーム5をTa₂ O_5 膜2に照射したSiウェーハ3を、図示省略した熱処理装置において、例えば O_2 ガス雰囲気中で熱処理する。この熱処理の条件の一例を挙げると、 O_2 ガス流量3SLM、圧力1.0133 \times 10 5 Pa(760Torr)、熱処理温度400 $\mathbb C$ 、熱処理時間10分である。この熱処理によって、 O_2 クラスターイオンビーム5の照射によりTa₂ O_5 膜2中に注入されたOを含む粒子が活性化されてO原子の欠損による空孔が埋められるとともに、Ta₂ O_5 膜2の成膜時に原料から膜中に取り込まれたCなどの不純物がOと化合してガスとなって蒸発することにより除去される。また、 O_2 クラスターイオンビーム5の照射によりTa₂ O_5 膜2に生じた損傷が回復する。

【0025】以上のように、この第1の実施形態によれば、O₂クラスターイオンビーム5を400℃でTa₂O₅ 膜2に照射した後、O₂ガス雰囲気中において400℃で熱処理を行っていることにより、低温かつ短時間でTa₂O₅ 膜2中のO原子の欠損による空孔やCなどの不純物を除去することができ、Ta₂O₅ 膜2の膜質の大幅な改善を図ることができる。これによって、低リーク電流、高誘電率の高性能のTa₂O₅ 膜2を得ることができる。

【0026】図2はこの発明の第2の実施形態によるT a_2O_5 膜の処理方法を示す。この第2の実施形態においては、Ru下部電極上に成膜された Ta_2O_5 膜をO'イオンの斜めイオン注入により改質する場合について説明する。

【0027】すなわち、この第2の実施形態においては、図2に示すように、ガス・クラスターイオンビーム装置の処理室(図示せず)内に設けられた、その中心軸の周りに回転可能なウェーハステージ1上に、Ru膜からなるRu下部電極6およびTa2O5膜2を順次形成したSiウェーハ3を載せる。Ru下部電極6を構成するRu膜の膜厚は例えば200nmである。また、Ta2O5膜2の膜厚は例えば10nmである。処理室内が所定の圧力に減圧されていることは、第1の実施形態と同様である。

【0028】次に、ウェーハステージ1を例えば30r pmで回転させながら、Si ウェーハ1上のRu 下部電極6上に成膜されたTa $_2$ O $_6$ 膜2に、O'イオンビーム7をSi ウェーハ1に対して斜めの方向から照射する。この場合、このO'イオンビーム7とSi ウェーハ1に立てた法線とのなす角度 θ は例えば45° とする。

このO' イオンビーム7 の発生には例えば O_2 ガスを用い、加速エネルギーは例えば10 keV、ドーズ量は例えば 5×10^{15} ions/cm² である。

【0029】ここで、計算によると、10keVのO'イオンをTa2O。膜に膜面に対して垂直な方向から注入したときの注入されたO'イオンのピーク位置は、表面から深さ11nmの近傍にあるが、ここでは、Siウェーハ1に対して斜めの方向からO'イオンビーム7を照射しているため、O'イオンのピーク位置はTa2O。膜2の表面から深さ約8nmの近傍にあり、Ta2O。膜2内にとどまっている。しかしながら、この条件での投影飛程R。の分散の程度(Δ R。)は8nm程度であるため、一部のO'イオンは、下地のRu下部電極6にまで侵入していると考えられる。ところが、Ruは、仮に酸化されても、この酸化により生成されるRuO2は良好な導電性を有するため、O'イオンがRu下部電極6にまで侵入しても問題は生じない。

【0030】次に、上述のようにしてO'イオンビーム7をTa₂O₆膜2に照射したSiウェーハ3を、図示省略した熱処理装置において、酸素ガス雰囲気中で熱処理する。この熱処理の条件は、例えば、第1の実施形態と同様とする。この熱処理によって、O'イオンビーム7の照射によりTa₂O₆膜2中に注入されたO原子が活性化されてO原子の欠損による空孔が埋められるとともに、Ta₂O₆膜2の成膜時に原料から膜中に取り込まれたCなどの不純物がOと化合してガスとなって蒸発することにより除去される。また、O'イオンビーム7の照射によりTa₂O₆膜2に生じた損傷が回復する。

【0031】以上のように、この第2の実施形態によれば、Siウェーハ3上のRu下部電極6上に成膜されたTa2O5膜2にO'イオンビーム7を照射した後、400℃で熱処理を行っていることにより、第1の実施形態と同様に、低温かつ短時間でTa2O5膜2の膜質の大幅な改善を図ることができ、これによって低リーク電流、高誘電率の高性能のTa2O5膜2を得ることができる。また、この第2の実施形態によれば、O'イオンビーム7をSiウェーハ1に対して斜めの方向から照射しているので、Ta2O5膜2の下地のRu下部電極6へのO'イオンがRu下部電極6に侵入して酸化されても十分に導電性が保持されるので、問題は生じない。

【0032】図3はこの発明の第3の実施形態によるT a_2O_5 膜の処理方法を示す。この第3の実施形態においては、 O_2 クラスターイオンビームの照射と紫外線の照射による熱処理とを同時に行うことにより Ta_2O_5 膜を改質する場合について説明する。

【0033】すなわち、この第3の実施形態においては、図3に示すように、まず、ガス・クラスターイオンビーム装置の処理室(図示せず)内に設けられた、その中心軸の周りに回転可能なウェーハステージ1上に、T

a2O5膜2を成膜したSiウェーハ3を載せる。ここ で、Ta2 〇5 膜2の膜厚は例えば10mmである。ウ ェーハステージ1はヒータ1aを内蔵しており、このヒ ータ1aにより加熱することができるようになってい る。ここでは、ウェーハステージ1を例えば400℃に 加熱しておく。また、処理室内は所定の圧力に減圧され ている。

【0034】次に、ウェーハステージ1を例えば10r pmで回転させながら、ガス・クラスターイオンビーム 発生装置4によりO2ガスを用いて発生させたO2クラ スターイオンビーム5をSiウェーハ3上に成膜された Ta₂O₅膜2に照射する。このO₂クラスターイオン ビーム5におけるO2クラスターイオンのサイズ、ドー ズ量、加速エネルギーなどは、第1の実施形態と同様で

【0035】このようにしてO₂クラスターイオンビー ム5をTa₂O₅膜2に照射すると同時に、紫外線ラン プ8により発生させた紫外線9をこのTa2O5膜2に 照射する。この紫外線9の強度は、Siウェーハ3上 で、例えば、波長185nmの光の強度は5mW/cm 20 ²、波長254nmの光の強度は100mW/cm²と する。また、これらのO₂クラスターイオンビーム5の 照射および紫外線9の照射は例えば15分間行う。

【0036】ここで、Ta₂O₅膜は、波長250nm 以下の光に対する光吸収係数が 5×10° c m⁻¹程度で あることから、膜厚が10nmのTa2Os膜2では、 その下層まで紫外線9が到達している。

【0037】この第3の実施形態においては、O2クラ スターイオンビーム5の照射によりTa2O5膜2中に 注入されたOを含む粒子はこのTa2O5膜2に照射さ れた紫外線9を吸収して活性化され、このTa2O5膜 2中のO原子の欠損による空孔が埋められるとともに、 成膜時にこのTa2O5膜2中に取り込まれたCなどの 不純物が除去される。

【0038】以上のように、この第3の実施形態によれ ば、Siウェーハ2上に成膜されたTa2Os膜2にO 2 クラスターイオンビーム5を400℃で照射すると同 時に紫外線9をそのTa2Os膜2に照射していること により、第1の実施形態と同様に、低温かつ短時間でT a,O。膜2の膜質の大幅な改善を図ることができ、こ れによって低リーク電流、高誘電率の高性能のTa₂O , 膜2を得ることができる。

*【0039】以上、この発明の実施形態について具体的

に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定され るものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の 変形が可能である。

【0040】例えば、上述の第1、第2および第3の実 施形態はあくまでも例に過ぎず、処理すべき酸化膜の種 類、膜厚、処理温度、使用するガス種、加速エネルギ 一、ドーズ量、紫外線の強度などは、この発明の主旨を 逸脱しない範囲で、必要に応じて変更することが可能で 10 ある。

【0041】例えば、第1および第3の実施形態におい て、O₂ クラスターイオンビーム 5 の代わりに、イオン 注入装置において発生されるイオンビーム、例えばO^{*} イオンビームを用いてもよい。

【0042】また、第2の実施形態において、O'イオ ンビーム7の代わりに、例えばO2クラスターイオンビ ームを用いてもよい。また、O'イオンビーム7の照射 後に行う熱処理の温度は、500℃程度以下であればR u下部電極6の劣化を生じないので、この範囲内で第2 の実施形態と異なる温度としてもよい。さらに、第1の 実施形態と同様に、O'イオンビーム7の照射時にウェ ーハステージ1を例えば400℃程度に加熱しておくよ うにしてもよい。

[0043]

【発明の効果】以上説明したように、この発明による酸 化物の処理方法によれば、酸素を構成原子の一つとする ガスを用いたイオンビームを酸化物に照射するようにし ていることにより、低温かつ短時間で酸化物の質の改善 を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1の実施形態によるTa2O5膜 の処理方法を説明するための略線図である。

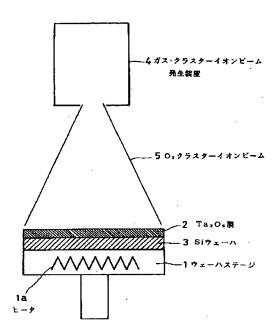
【図2】この発明の第2の実施形態によるTa2O5膜 の処理方法を説明するための略線図である。

【図3】この発明の第3の実施形態によるTa2Os膜 の処理方法を説明するための略線図である。

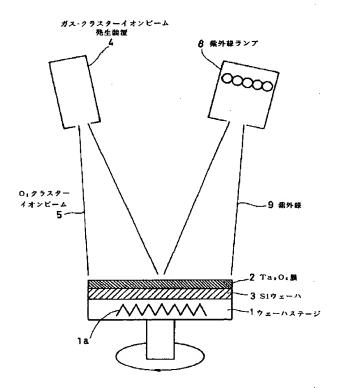
【符号の説明】

1・・・ウェーハステージ、2・・・Ta₂O₅膜、3 ・・・Siウェーハ、4・・・ガス・クラスターイオン 40 ビーム発生装置、5・・・O₂クラスターイオンビー ム、6・・・Ru下部電極、7・・・O[†]イオンビー ム、8・・・紫外線ランプ、9・・・紫外線

【図1】



【図3】



【図2】

